

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-271879

[ST.10/C]:

[JP2002-271879]

出 願 人

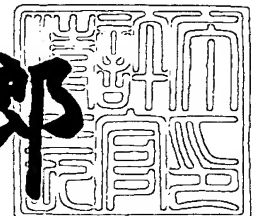
Applicant(s):

ブリヂストンスポーツ株式会社

2003年 6月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044778

【書類名】 特許願

【整理番号】 14309

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 A63B 37/06

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大野原 2 0 番地 ブリヂストンスポーツ株式会社内

【氏名】 大平 隆志

【特許出願人】

【識別番号】 592014104

【氏名又は名称】 ブリヂストンスポーツ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴルフボールの製造方法及びゴルフボール

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴルフボールのカバー表面に、UV 硬化型官能基を骨格中に持つ水性樹脂と架橋剤とを含むプライマー組成物の層を形成した後、その上に UV 硬化塗料を塗装し、次いで UV 照射することを特徴とするゴルフボールの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の製造方法によって得られたゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゴルフボール表面の塗装面の耐摩耗性に優れたゴルフボールを製造する方法、及び該製造方法を用いて得られるゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の UV 硬化塗料は、ゴルフボールのカバーに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂などとは密着性に劣り、この UV 硬化塗料の硬化塗膜の塗装面は、これらアイオノマー樹脂やウレタン樹脂に対する接着力に問題があった。

UV 硬化塗料に対して密着性改良剤としてカルボジイミドを添加する技術が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）が、なお塗料とゴルフボール塗装面との密着性には改良の余地が認められる。

また、UV 硬化塗料のゴルフボールへの密着力を向上すべく、イソシアネート系材料等、密着性改良が見込まれる材料とのブレンドも検討されているが、実用に耐えうる密着性が得られていないのが現状である。

これらの方法は、従来一般的にゴルフボールに使用されてきた 2 液硬化型のウレタン塗料の密着性向上に効果があった技術の応用であり、全く反応形態の異なる UV 硬化塗料の密着性改善には有効でなかった。

【0003】

【特許文献 1】

米国特許第 6 1 6 5 5 6 4 号明細書

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐摩耗性に優れ、UV硬化塗料の硬化塗膜とゴルフボールのカバー表面との接着性に優れるゴルフボールの製造方法、及び、該製造方法を用いて得られるゴルフボールを提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討の結果、UV硬化型の官能基を骨格中に持つ水性樹脂と架橋剤を含むプライマー組成物を用いてゴルフボール表面にプライマー層を形成し、その後、UV硬化塗料をトップコート層として塗装した後に、UV照射を行うことによって、実用十分な塗料の接着性を有し、表面の耐摩耗性に優れるゴルフボールが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、下記のゴルフボールの製造方法、及び、ゴルフボールを提供するものである。

請求項 1 :

ゴルフボールのカバー表面に、UV硬化型官能基を骨格中に持つ水性樹脂と架橋剤とを含むプライマー組成物の層を形成した後、その上にUV硬化塗料を塗装し、次いでUV照射することを特徴とするゴルフボールの製造方法。

請求項 2 :

請求項 1 記載の製造方法によって得られたゴルフボール。

【 0 0 0 7 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のゴルフボールの製造方法は、ゴルフボールのカバー表面にプライマー組成物の層を形成し、その上にUV硬化塗料を塗装した後、UV照射を行って、上記プライマー層及びUV硬化塗料の塗膜を硬化するものである。この場合、上

記プライマー組成物としては、UV硬化型官能基を骨格中にもつ水性樹脂と架橋剤とを含有する。

本発明におけるUV硬化型官能基は、UVを照射することにより架橋反応を誘発する官能基であれば特に制限はなく、UVの照射により反応を開始する基であっても良いし、UV開始剤から発生する反応活性点と反応し得る官能基であってもよい。

UV硬化型官能基として具体的には、例えば（メタ）アクリル基、シンナモイル基、アジド基等が挙げられるが、樹脂設計面での汎用性等の観点から、中でも（メタ）アクリル基が好適に用いられる。これらは1種を単独で、或いは2種以上を併用しても良い。

【0008】

水性樹脂とは、水中に溶解あるいは分散可能な樹脂を意味する。水性樹脂は、水中での樹脂の安定化状態によって、水溶性樹脂と水分散樹脂とに分類されるが、本発明におけるUV硬化型官能基を骨格中に持つ水性樹脂としては、水分散樹脂が好適に用いられる。

水分散樹脂は、その粒径によって、コロイダルディスパーション型（粒径0.005～0.05 μ m程度）、エマルジョン型（粒径0.05～0.5 μ m程度）に分類され、又、水への溶解機構の違いによって、アニオン型、カチオン型、ノニオン型に分類されるが、本発明において水分散樹脂を用いる場合には、これらの分類には特に制限されず、所望の水分散樹脂を用いることができる。

【0009】

水性樹脂のベースとなる樹脂としては、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられるが、本発明においては下地との密着性の観点から、ウレタン樹脂が好適に用いられる。

【0010】

水性樹脂は、種々のベース樹脂に水可溶性基を導入することによって得ることができる。ベース樹脂に導入される水可溶性基としては、例えばカルボキシル基やスルホン酸基等の酸性基、或いは、例えばアミノ基等の塩基性基が挙げられる。これらの水可溶性基は、塩形成能を有する他の基（原子を含む）と共に塩を形

成することにより、水中で安定化する。

本発明における水性樹脂に導入される水可溶性基としては、ゴルフボールのカバーに使用されるアイオノマー樹脂やウレタン樹脂等との親和力、或いは塗膜の密着力の観点から、カルボキシル基が好適に用いられる。また、カルボキシル基に対して塩形成能を有する基としては、特に制限されるものではないが、乾燥硬化時の揮散性の観点からアンモニアが好適に用いられる。

【 0 0 1 1 】

本発明における、UV硬化型官能基を骨格中に持つ水性樹脂としては、市販品を用いることができ、例えばNeoRad NR-440（楠本化成（株）製）等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明におけるプライマー組成物に用いる架橋剤としては、例えばカルボジイミド系架橋剤、エチレンイミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤等が挙げられるが、中でもカルボジイミド系架橋剤、又はエチレンイミン系架橋剤が好適に用いられる。

カルボジイミド系架橋剤としては、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3'-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド等が挙げられる。

エチレンイミン系架橋剤としては、例えば2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス(3-(1-アジリジニル)プロピオネート)、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレア等が挙げられ、中でも2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールートリス(3-(1-アジリジニル)プロピオネート)が本発明において好適に用いられる。

これら上記の架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を併用してもよい。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いる架橋剤としては市販品を用いることができ、例えば、カルボジライト V-02-L2（日清紡（株）製）、ケミタイト PZ-33（（株）日本触媒製）、ケミタイト DZ-22F（（株）日本触媒製）等が挙げられるが、中でもカルボジライト V-02-L2、ケミタイト PZ-33が好適に

用いられる。

【 0 0 1 4 】

UV硬化型官能基を骨格中にもつ樹脂と架橋剤を含むプライマー組成物において、架橋剤の含有量は、UV硬化型官能基を骨格中にもつ樹脂100重量部に対し、通常3重量部以上、上限として通常30重量部以下、好ましくは20重量部以下である。架橋剤の含有量が多すぎると、表面に粘着性が残る場合があり、架橋剤の含有量が少なすぎると、密着力が不十分となる場合がある。

【 0 0 1 5 】

本発明におけるプライマー組成物には、上記の架橋剤に加え、光開始剤、希釈剤、レベリング剤、消泡剤、チキソトロピー付与剤、表面改質剤、着色剤、紫外線防止剤、光安定剤、蛍光材料、蛍光増白剤を、本発明の目的を損なわない範囲で含んでいてもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明におけるプライマー組成物を、ゴルフボール表面に形成する方法について特に制限はないが、作業性或いは均質な塗装、均一な塗装厚みを実現する観点から、UV硬化型官能基を骨格中にもつ水性樹脂を溶媒に溶解させた状態として、或いは、溶媒に分散させた状態としてゴルフボールに塗装し、比較的低温にて熱硬化させるのが望ましい。

ここで言う溶媒としては、水を使用することが最も好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で他の溶媒成分、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールを含んでいても良い。

【 0 0 1 7 】

本発明におけるプライマー組成物を、ゴルフボールに塗装する際の粘度としては通常10cps以上、好ましくは20cps以上、上限として通常50cps以下、好ましくは40cps以下である。粘度が大きすぎると、塗装時の微粒化が悪くなる場合があり、粘度が小さすぎると、塗装後に液ダレし易くなる場合がある。本発明のUV硬化型官能基を骨格中にもつ樹脂を溶媒に溶解、或いは分散させる際の樹脂濃度は、粘度が上記範囲となる様、適宜調製される。また、塗装時にはエアガン塗装法や静電塗装法等、所望の方法を用いることができる。尚、

塗装する際の粘度としては、Ford Cup # 4 にて 5 ～ 2 2 秒、好ましくは 1 0 ～ 1 8 秒となるように調整しても良い。

【 0 0 1 8 】

本発明におけるプライマー組成物を塗装するゴルフボールの表面層の素材に特に制限はなく、例えばアイオノマー樹脂やウレタン樹脂、硬質ゴム等を主成分とするカバー層の何れにも良好に適用し得るが、特にアイオノマー樹脂を主成分とするカバー層が塗装面となる場合に優れた密着性改善効果を示すため好適である。

【 0 0 1 9 】

本発明におけるプライマー組成物は、塗装前にゴルフボール表面の表面処理を行わなくても実用レベルの塗装性を有するが、ゴルフボール表面の表面処理を特に制限するものではない。ゴルフボール表面の表面処理を行う際には公知の方法を用いることができ、例えば酸化、塩素化等による表面活性化やコロナ放電処理、サンドブラスト法等による表面の粗面化を行っても良い。

【 0 0 2 0 】

本発明は、このようにプライマー層を形成し、次いで乾燥した上に UV 硬化塗料を塗装する。プライマー層の乾燥は熱乾燥がよく、熱乾燥温度としては通常 4 0 ℃ 以上、好ましくは 5 0 ℃ 以上、上限として通常 7 0 ℃ 以下、好ましくは 6 0 ℃ 以下である。また、熱乾燥時間としては通常 1 5 分以上、好ましくは 2 5 分以上、上限として通常 1 8 0 分以下、好ましくは 6 0 分以下である。熱乾燥温度が低かったり、時間が短かったりすると、乾燥不良で密着不良となる場合がある。また、温度が高すぎると外観が悪くなる場合がある。時間が長すぎると、生産上無駄となる。

【 0 0 2 1 】

本発明における UV 硬化塗料としては、従来公知のものを使用することができ、UV 照射により硬化する塗料であれば特に制限されるものではない。

該 UV 硬化塗料としては市販品を用いることもでき、例えばダブコビーム NO . 9 0 0 クリアー（大信ペイント（株）製）等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

本発明のゴルフボールの製造方法は、上記プライマー組成物によるプライマー層をゴルフボールカバー表面に塗布後、UV硬化塗料を塗装し、次いでUV照射する。これにより、上記プライマー層及びUV硬化塗料の塗膜を同時に硬化させるものである。

尚、プライマー層の厚みとしては通常3～5 μ m、特に5～12 μ mとなることが好ましい。プライマー層の厚みが大きすぎると、ディンプル形状がくずれる場合があり、プライマー層の厚みが小さすぎると、望まれる密着性が得られず、耐久性が劣る場合がある。

また、UV硬化塗料の塗膜厚みは、通常5～30 μ m、特に10～20 μ mとなることが好ましい。UV硬化塗料の塗膜厚みが大きすぎると、乾燥不良の原因となる場合や、ディンプル形状がくずれやすくなる場合があり、UV硬化塗料の塗膜厚みが小さすぎると、望まれる耐久性を得ることができない場合がある。

更に、プライマー層の厚みとUV硬化塗料の塗膜厚みとの合計厚みは、通常8～45 μ m、特に15～32 μ mとなることが好ましい。両者の合計厚みが大きすぎると、ディンプル形状が保てない場合があり、両者の合計厚みが小さすぎると、耐久性が劣る場合がある。

【0023】

本発明はこのように、ゴルフボールのカバー表面を塗装するものであるが、この場合、ゴルフボールは、ワンピースゴルフボールでも、ツーピース又はスリーピース以上のソリッドゴルフボールでも、糸巻きゴルフボールでもよく、これらは上記塗装法以外は公知の構成とし、公知の製造法によって得ることができる。

【0024】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0025】

〔製造例1～9〕

表1に示す配合（成分の配合量は全て重量部）にてゴルフボール用プライマー組成物を作成した。

【 0 0 2 6 】

【表 1】

		製造例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
水性樹脂	NeoRad NR-440	100	100	50	20	100	100		100	100
	ボンコート CG5030			50	80			100		
架橋剤	カルボジライト V-02-L2	10	10	10	10	5		10		
	ケミタイト PZ-33						10			
	エボクロス WS-500									10
光開始剤	Irgacure 184	0.8								
水		30	30	30	30	30	30	30	30	30

【 0 0 2 7 】

NeoRad NR-440

水性UV/EB硬化型脂肪族ウレタンディスパージョン。固形分40%、粘度90～120cps（25℃）、ウレタンアクリルオリゴマー。楠本化成（株）製。

ボンコート CG5030

水性アクリル・ウレタンエマルジョン。固形分50%。大日本インキ化学工業（株）製。

カルボジライト V-02-L2

ポリカルボジイミド架橋剤。固形分40%、カルボジイミド当量 601（樹脂分対比）。日清紡（株）製。

ケミタイト PZ-33

エチレンイミン系架橋剤。固形分99%以上。（株）日本触媒製。

エボクロス WS-500

オキサゾリン系架橋剤。固形分40%。（株）日本触媒製。

Irgacure 184

光開始剤。チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製

【 0 0 2 8 】

【実施例1～7、比較例1～5】

表 2 に示す組合せにて、製造例 1 ～ 9 で得たゴルフボール用プライマー組成物をツーピースソリッドゴルフボールのカバー層表面に 8 μ m の厚みで塗布後、各々の条件にて熱乾燥、又は UV 照射を行った。その後、UV 硬化塗料であるダブコビーム NO. 900 クリアー（UV 硬化型クリアー塗料。大信ペイント（株）製）を 15 μ m の厚みで塗布した後、UV 照射を行ってトップコート層を形成した。UV 照射については、80 W / c m、照射距離 10 c m、コンベアースピード 6 m / m i n にてボールを回転させながら全面照射を行った。

得られたゴルフボール表面塗装面の、磨耗試験の結果を表 2 に併記した。

【 0 0 2 9 】

【表 2】

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
ゴルフボールカバー層		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
プライマー層	製造例番号	1	2	3	4	5	6	9	1	7	8	無	無
	熱乾燥条件	b	b	b	b	b	b	b	a	b	b	無	無
	UV 照射	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	無	無
トップコート層	熱乾燥条件	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	UV 照射	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
評価	砂磨耗試験	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	△	×	×	△
	砂水磨耗試験	◎	◎	◎	○	○	◎	×	×	×	×	×	×

【 0 0 3 0 】

ゴルフボールカバー層

A : ハイミラン 1 6 0 5 / ハイミラン 1 7 0 6 = 5 0 / 5 0 （三井・デュポンポリケミカル社製、アイオノマー樹脂）。B : パンデックス T - R 3 0 8 0 （ディーアイシーバイエルポリマー社製、ウレタン樹脂）

熱乾燥条件

a : 5 5 $^{\circ}$ C \times 5 分間。b : 5 5 $^{\circ}$ C \times 3 0 分間。

【 0 0 3 1 】

砂磨耗試験

内容量 4 L の磁性ボールミルに、塗装ゴルフボール 1 5 個と、研削材（昭和電工（株）製、ショーレルナゲット S N、サイズ 5 S）を 1 . 5 L 入れ、6 0 r p

mで2時間ミキシングし、磨耗による表面状態を目視により評価した。

◎：剥離なし、○：ディンプルの土手部にわずかに剥離、△：ディンプルの土手部に剥離が多い、×：全面的に剥離。

砂水磨耗試験

上記した砂磨耗試験において、研削材に、さらに水を1.5L加えた以外は同様にしてミキシングを行い、同様に評価した。

◎：剥離なし、○：ディンプルの土手部にわずかに剥離、×：全面的に剥離。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】

本発明のゴルフボールの製造方法によれば、従来公知のUV硬化塗料を用いることができ、しかもUV硬化塗料をゴルフボールに十分な密着性をもって塗布することが可能であり、UV硬化塗料の硬化塗膜とゴルフボール表面との接着性に優れるゴルフボールの製造方法が提供される。

該ゴルフボールの製造方法を用いて得られるゴルフボールは、塗膜の磨耗耐久性に優れるゴルフボールである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 ゴルフボールのカバー表面に、UV硬化型官能基を骨格中に持つ水性樹脂と架橋剤とを含むプライマー組成物の層を形成した後、その上にUV硬化塗料を塗装し、次いでUV照射することを特徴とするゴルフボールの製造方法。

【効果】 本発明のゴルフボールの製造方法によれば、従来公知のUV硬化塗料を用いることができ、しかもUV硬化塗料をゴルフボールに十分な密着性をもって塗布することが可能であり、UV硬化塗料の硬化塗膜とゴルフボール表面との接着性に優れるゴルフボールの製造方法が提供される。

該ゴルフボールの製造方法を用いて得られるゴルフボールは、塗膜の磨耗耐久性に優れるゴルフボールである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592014104]

1. 変更年月日	1997年 4月11日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区南大井6丁目22番7号
氏 名	ブリヂストンスポーツ株式会社